

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3328692号

(P 3 3 2 8 6 9 2)

(45)発行日 平成14年9月30日(2002.9.30)

(24)登録日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G11B 5/851

G11B 5/851

請求項の数3 (全5頁)

(21)出願番号 特願平11 - 118298

(22)出願日 平成11年4月26日(1999.4.26)

(65)公開番号 特開2000 - 311329(P 2000 - 311329 A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

審査請求日 平成11年4月26日(1999.4.26)

前置審査

(73)特許権者 391012394

東北大学長

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

(72)発明者 島田 寛

宮城県仙台市青葉区桜ヶ丘七丁目37番10号

(72)発明者 北上 修

宮城県仙台市泉区館一丁目6番16号

(72)発明者 岡本 聡

宮城県仙台市太白区八本松一丁目13番11号711

(74)代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

審査官 中村 豊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁気記録媒体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 硼素 (B) 及びシリコン (S i) を含有する非磁性物質、並びに鉄 (F e)、コバルト (C o)、及びニッケル (N i) から選ばれる少なくとも一種の元素を含有してなる蒸発源から、物理蒸着法によって、所定の基板に前記非磁性物質を構成する元素、並びに鉄 (F e)、コバルト (C o)、及びニッケル (N i) から選ばれる前記少なくとも一種の元素がランダムに配列してなる薄膜を形成した後、この薄膜に対して250 以上で熱処理を行い、前記非磁性物質からなるマトリックス中に、鉄 (F e)、コバルト (C o)、及びニッケル (N i) から選ばれる前記少なくとも一種の元素を含む磁性微粒子を析出させることを特徴とする、グラニューラ型の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項2】 前記熱処理の温度が、250 ~ 500

2

であることを特徴とする、請求項1に記載のグラニューラ型の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項3】 前記蒸発源はターゲットであり、前記物理蒸着法はスパッタリング法であることを特徴とする、請求項2に記載のグラニューラ型の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体の製造方法に関し、さらに詳しくはハードディスクなどの高記録密度媒体などに好適に使用することのできる、磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】情報社会の発展に伴い、高密度記録技術の開発が切望されている。特に、ビット単価が安く、不

10

揮発かつ大容量記録の可能な磁気記録においては、高密度記録の可能な磁気記録媒体の開発が強く要求され、種々の研究開発によりここ数年で著しい高密度化が実現された。しかし、将来的に更なる進化が期待される情報化社会において、例えば十年、二十年先の市場要求に対応できる技術的見通しは殆ど得られていない。この技術的行き詰まりの最も大きな原因の一つに、現行磁気記録媒体が抱える以下のような原理的問題がある。

【 0 0 0 3 】 現行の磁気記録媒体用薄膜は、 CoCr を主体とする合金薄膜であるが、この薄膜においては磁性を担う微小領域の磁気的分離が不十分なため、磁気的に結合した比較的に大きな磁気集団（クラスター）が形成される。そのサイズはサブミクロンからミクロンオーダーにも達する。現行の磁気記録技術における最小ビットサイズがサブミクロンオーダーであり、上記磁気クラスターサイズと同程度であることを考えると、記録分解能という点では既に限界に近づいているといえる。現行技術のこのような限界を打破するには、記録媒体内の磁性粒子を効率よく磁気絶縁し、磁気クラスターの極小化を図る必要がある。

【 0 0 0 4 】 この問題に対する一つのブレークスルーとして、グラニューラー型の磁気記録媒体が提案された。グラニューラー媒体は、酸化物等の非磁性マトリクス中に磁性微粒子を析出させた構造を有し、磁性粒子間が非磁性物質の介在によりほぼ完全に磁気的に絶縁されている。したがって、個々の粒子（ $10 \sim 30 \text{ nm}$ 程度）が最小の磁化単位となり、少なくともこの程度のサイズまで微小な高密度記録が可能となる。

【 0 0 0 5 】 実際、最近の研究によれば、 SiO_2 非磁性マトリクス中に磁性粒子を分散析出させたグラニューラー媒体において、高密度記録が可能で、そして粗大クラスター形成の回避によるノイズの顕著な低減効果が確認されている。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】 かしながら、従来グラニューラー型の磁気記録媒体を作製するには、マトリクスと磁性微粒子とを十分に分離するため、あるいはこの分離工程を短時間でを行うために、スパッタリングなどによって作製した磁性薄膜に対して 600 以上の高温で熱処理を行う必要があった。このような高温での熱処理は、磁気記録媒体の生産性を低下させることに加え、コスト高の原因となっており、グラニューラー型の磁気記録媒体を実用化するに当たって、大きな問題となっていた。したがって、熱処理の温度の低温化が強く望まれている。

【 0 0 0 7 】 本発明は、比較的低い熱処理温度でマトリクスと磁性微粒子とが十分に分離され、高密度に記録することが可能なグラニューラー型の磁気記録媒体、及びグラニューラー型磁気記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】 上記目的を達成すべく、本発明は、硼素（ B ）及びシリコン（ Si ）を含有する非磁性物質、並びに鉄（ Fe ）、コバルト（ Co ）、及びニッケル（ Ni ）から選ばれる少なくとも一種の元素を含有してなる蒸発源から、物理蒸着法によって、所定の基板上に前記非磁性物質を構成する元素、並びに鉄（ Fe ）、コバルト（ Co ）、及びニッケル（ Ni ）から選ばれる前記少なくとも一種の元素がランダムに配列してなる薄膜を形成した後、この薄膜に対して 250 以上で熱処理を行い、前記非磁性物質からなるマトリクス中に、鉄（ Fe ）、コバルト（ Co ）、及びニッケル（ Ni ）から選ばれる前記少なくとも一種の元素を含む磁性微粒子を析出させることを特徴とする、グラニューラー型の磁気記録媒体の製造方法に関する。

10

20

【 0 0 0 9 】 本発明者らは、グラニューラー型の磁気記録媒体を作製する際の熱処理温度を低減して、前記磁気記録媒体を実用に供すべく鋭意検討した。そして、広範な材料探索の過程において、従来のグラニューラー型の磁気記録媒体のマトリクスを構成する非磁性物質として使用されていた二酸化珪素（ SiO_2 ）の一部を酸化硼素（ B_2O_3 ）で置換することにより、磁気記録媒体作製時の熱処理温度を驚くべきことに数百度低減できることを見いだした。

【 0 0 1 0 】 本発明者らは、かかる事実の原因を究明すべく研究を重ねた。その結果、硼素が磁性微粒子を構成しているバルク状の鉄などに対して大きな拡散速度を有していること、及びシリコンがバルク状の鉄などに対して小さな拡散速度を有していることに着目した。そして、かかる観点より、非磁性物質を構成する、バルク状の鉄などに対して小さい拡散速度を有するシリコンの酸化物などの一部を、酸化硼素で置換することを試みた。その結果、総ての場合において磁気記録媒体作製時の熱処理温度を低減できることを見いだした。

30

40

【 0 0 1 1 】 一方で、非磁性物質の総てを酸化硼素で構成することを試みた。しかしながら、この場合においては、作製時の熱処理温度を極めて低くすることができるものの、マトリクスを構成する非磁性物質の結晶が肥大化してしまい、グラニューラー構造の劣化を引き起こしてしまった。したがって、本発明者らは、バルク状の鉄などに対して小さい拡散速度を有するシリコンの酸化物などと、バルク状の鉄などに対して大きい拡散速度を有する硼素からなる酸化硼素などから、非磁性物質を構成する必要があることを見いだした。本発明はこのような広範にわたる研究探索の結果なされたものである。

50

【 0 0 1 2 】 上記のようにグラニューラー型の磁気記録媒体のマトリクス部分を鉄などに対して大きな拡散速度を有する硼素からなる酸化硼素などと、鉄などに対して小さい拡散速度を有するシリコンの酸化物などの非磁性物質で構成することにより、すなわち、マトリクス

を構成する非磁性物質が鉄などに対して大きな拡散速度を有する元素と、鉄などに対して小さな拡散速度を有する元素とを含有することにより、磁気記録媒体作製の熱処理温度を低減できる理由は、以下のように考えられる。

【 0 0 1 3 】例えば、二酸化珪素の非磁性物質からなるマトリックス中に Fe からなる磁性微粒子を析出させて磁気記録媒体を作製する場合、作製開始時においてはシリコン元素、酸素元素、及び鉄元素がランダムに存在している。そして、シリコン元素と酸素元素とが結合して二酸化珪素を生成する際の生成エネルギーが、シリコン元素と酸素元素と鉄元素とが結合してこれらの酸化物を形成する生成エネルギーよりも大きいため、磁気記録媒体の作製工程において二酸化珪素をマトリックスとして鉄元素からなる磁性微粒子が析出する。

【 0 0 1 4 】この析出過程においては、二酸化珪素を構成するシリコン元素がランダムに存在している鉄元素からいち早く分離して酸素元素と結合できれば、すなわちシリコン元素がバルク状の鉄に対して大きな拡散速度を有していれば、比較的低温の熱処理において磁性微粒子を分離析出させることができる。しかしながら、シリコン元素のバルク状の鉄に対する拡散速度が比較的低いため、実際には高温の熱処理が必要となる。

【 0 0 1 5 】したがって、バルク状の鉄に対して大きな拡散速度を有する硼素を非磁性物質中に含有させることによって、鉄元素からの分離が早くなって酸素元素といち早く結合するようになるので、磁気記録媒体作製の熱処理温度を低くすることができるものである。

【 0 0 1 6 】本発明によれば、磁気記録媒体作製の熱処理温度を低くすることができるので、作製時のコストを低く押さえることができるとともに、生産性を向上させることができ、グラニューラー型の磁気記録媒体を実用に供することができる。

【 0 0 1 7 】なお、本発明における「Fe、Co、及びNiに対する拡散速度」とは、バルク状のFe、Co、及びNiに対する拡散速度である。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に則して詳細に説明する。本発明においては、グラニューラー型の磁気記録媒体におけるマトリックスが、Fe、Co、及びNiに対して大きい拡散速度を有する硼素と、Fe、Co、及びNiに対して小さい拡散速度を有するシリコンとを含有すべく、成膜の際に用いる蒸発源の非磁性物質が硼素及びシリコンを含有することが必要である。

【 0 0 1 9 】硼素は、500 でFe、Co、及びNiに対して $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{秒}$ 程度の高い拡散速度を有する。したがって、上述したように、酸素元素といち早く結合し、磁気記録媒体作製の熱処理温度を低くすることができるものである。

【 0 0 2 0 】硼素が非磁性物質中に含有された場合、硼素は、一般には酸化硼素 (B_2O_3)、窒化硼素 (BN)、又は炭化硼素 (B_4C_3) の各高拡散元素化合物の形態で非磁性物質を構成し、磁性微粒子同士の磁気的分離を行う。

【 0 0 2 1 】また、シリコンは500 においてFe、Co及びNiに対して $10^{-18} - 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{秒}$ の拡散速度を有する。したがって、シリコンは酸化物、窒化物、又は炭化物の低拡散元素化合物の形態で非磁性物質を構成し、磁性微粒子の磁気的分離を行う。

【 0 0 2 2 】非磁性物質中における硼素の含有量は、本発明の目的を達成することができれば特に限定されるものではない。しかしながら、前記硼素の含有量の上限は50原子%であることが好ましく、さらには40原子%であることが好ましい。硼素の含有量が上記値よりも大きいと、非磁性微粒子の結晶が肥大化してグラニューラー構造を劣化させる場合がある。

【 0 0 2 3 】また、非磁性物質中における硼素の含有量の下限は1原子%であることが好ましく、さらには5原子%であることが好ましい。これによって、磁気記録媒体作製の熱処理温度をより効果的に低減することができる。

【 0 0 2 4 】また、非磁性物質は、上述した酸化硼素などの硼素含有化合物及びシリコン酸化物などのシリコン含有化合物の他に、その他の非磁性物質を介在させて構成させてもよい。

【 0 0 2 5 】本発明の自記記録媒体における磁性微粒子が、Ge、Co及びNiから選ばれる少なくとも一種の元素を含むべく、成膜の際に用いる蒸発源がこれらFe、Co及びNiから選ばれる前記少なくとも一種の元素を含むことが必要である。また、必要に応じて4d遷移元素、5d遷移元素及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含むこともできる。

【 0 0 2 6 】そして、Fe、Co、及びNiに対して4d遷移元素などを好ましくは0~70原子%、さらに好ましくは10~60原子%含有させる。

【 0 0 2 7 】4d遷移元素としては、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru及びRh、Pdなどを例示することができる。

【 0 0 2 8 】また、5d遷移元素としては、ルテチウム(Lu)、Hf、Ta、W、レニウム(Re)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、及び白金(Pt)などを例示することができる。

【 0 0 2 9 】さらに、希土類元素としては、ランタノイド系列であるランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Y

b) 及びルテチウム (Lu) の他、周期律表第 3 A 族であるスカンジウム (Sc) 及び Y などを例示することができる。

【0030】本発明の方法によって得た磁気記録媒体中における前記硼素含有化合物及び前記シリコン含有化合物を含んでなる非磁性物質の含有量は、5 体積%以上であることが好ましく、さらには 40 ~ 70 体積%であることが好ましい。これによって、磁性微粒子の磁気的分離を極めて完全に行うことができ、前記磁気記録媒体を極めて完全なグラニューラ型にすることができる。

【0031】本発明の製造方法に用いる物理蒸着法は特に限定されるものではなく、あらゆる公知の方法を採用することができる。しかしながら、膜厚制御の容易性や組成の均一性、さらには作製時間を短くすることができるという観点から、真空蒸着法、イオンプレーティング法、及びスパッタリング法などを用いることが好ましい。この場合、基板上に形成すべき薄膜の厚さは 5 ~ 300 nm に設定する。

【0032】

【0033】スパッタリング法は膜厚制御性や膜全体における特性が均一となるという観点から、本発明の磁気記録媒体を作製するに当たって、特に好ましく用いることができる。したがって、この場合、蒸発源としてターゲットを用いる。ターゲットとしては、Fe 又は Co などの金属ターゲット上に、非磁性物質からなるチップと必要に応じて 4 d 遷移元素などからなるチップを所定量載置した複合ターゲットや、あらかじめ Fe など必要に応じて 4 d 遷移元素などが所定量に配合された合金ターゲット上に、非磁性物質からなるチップを載置してなる複合ターゲットを用いることができる。

【0034】例えば、磁性微粒子を Fe から構成し、非磁性物質を酸化硼素と二酸化珪素とから構成して、非磁性物質中に硼素とシリコンとを含有させる場合は、Fe ターゲット上に酸化硼素チップ及び二酸化珪素チップを載置して複合ターゲットとする。

【0035】そして、上記物理蒸着法によって前記元素をランダムに含有してなる薄膜を形成した後、この薄膜を好ましくは 250 以上、さらに好ましくは 350 ~ 500 で熱処理する。これによって、酸化硼素と二酸化珪素とからなるマトリックス中に Fe などからなる磁性微粒子が析出した、グラニューラ型の磁気記録媒体を作製することができる。

【0036】熱処理時間は、熱処理温度及び得ようとする磁性微粒子の大きさに依存するが、一般には 0.1 ~ 10 時間行う。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例 1 ~ 5

(磁気記録媒体の作製)

直径 100 mm の Co ターゲット上に SiO₂ チップ (直径 10 mm) と B₂O₃ チップ (直径 10 mm) との総数が 50 個で一定となるようにするとともに、その内、B₂O₃ チップの個数を 5、10、15、20 及び 25 個と変化させた。さらに 5 d 遷移元素である Pt のチップ (5 mm 角) を 20 個載置し、磁性微粒子中の含有量が X 線光電子分光法による分析の結果、15 ± 2 原子% となるようにした。また、基板には熱酸化 Si (100) ウェハを用いた。

10 【0038】このような複合ターゲットに対して高周波マグネトロンスパッタリングを行ない、前記基板上に厚さ 20 ± 2 nm の薄膜を形成した。スパッタはアルゴンガスを用いて行い、圧力は 4 mTorr に設定した。次いで、このようにして得た薄膜に対して、1 × 10⁻⁶ torr 以下の圧力の真空中において熱処理を実施し、磁気記録媒体を作製した。なお、熱処理温度は 350 とし、処理時間は 1 時間とした。

【0039】(磁気記録媒体の特性評価)

20 得られた磁気記録媒体を X 線光電子分光法及び分析電子顕微鏡によって分析したところ、二酸化珪素と酸化硼素とからなるマトリックス中に、Co と Pt とからなる磁性微粒子が析出し、グラニューラ型の磁気記録媒体が作製されていることが判明した。同じく、磁気記録媒体における磁性体の含有率を調べたところ、40 体積%であった。

【0040】さらに、オージェ電子分光分析及び二次イオン質量分析によって非磁性物質における硼素及びシリコンの含有量を調べたところ、それぞれ表 1 に示すような値であった。また、各磁気記録媒体の室温に保磁力を試料振動型磁力計によって調べたところ、それぞれ表 1 に示すような値を示した。

【0041】表 1 から分かるように、本発明の磁気記録媒体は 350 と比較的低い温度においても十分な大きさの保磁力を有する。したがって、本発明によって高密度記録が可能であり、実用に供することのできるグラニューラ型の磁気記録媒体を提供できることが分かる。

【0042】比較例

40 直径 100 mm の Co ターゲット上に B₂O₃ チップを載置することなく、二酸化珪素マトリックス中に Co と Pt とからなる磁性微粒子を析出させて、グラニューラ型の磁気記録媒体を作製した。磁気記録媒体の作製条件は前記実施例と同条件にて実施した。磁気記録媒体の特性評価については実施例同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0043】本発明と異なり、非磁性物質中に高拡散元素である硼素を含有させない場合は、350 の熱処理温度では室温における保磁力は極めて小さいことがわかる。したがって、実用可能な磁気記録媒体を供することができないことが分かる。

50 【0044】

【表1】

	非磁性物質におけるBの含有量 (原子%)	非磁性物質におけるSiの含有量 (原子%)	保磁力 (Oe)
実施例1	1	33	400
実施例2	5	29	820
実施例3	12	23	1700
実施例4	18	18	2400
実施例5	25	13	2100
比較例	0	34	220

【0045】以上、具体例を示しながら発明の実施の形態に則して本発明を説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲において、あらゆる変形や変更が可能である。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁気記録媒体では、Fe、Co、及びNiに対して大きい拡散速

度を有する元素と、小さい拡散速度を有する元素とを含有してなる非磁性物質からマトリックスを構成することによって、磁気記録媒体作製時の熱処理温度を低くすることができる。その結果、低コストかつ生産性良くグラニューラー型の磁気記録媒体を作製することができ、かかる磁気記録媒体を実用に供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平8 - 83418 (JP, A)
 特開 平10 - 134333 (JP, A)
 特開 平9 - 50618 (JP, A)
 特開 昭63 - 108527 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 G11B 5/62 - 5/858